

DERWENT-ACC-NO: 1994-086106

DERWENT-WEEK: 200044

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photocurable oxetane compsn. - is monomer,
dimer, trimer
or tetramer of oxetane having specified
substits. as
connection gp.

INVENTOR: CRIVELLO, J V; SASAKI, H

PATENT-ASSIGNEE: RENSSELAER POLYTECH INST[RENSN]

PRIORITY-DATA: 1993US-0011892 (February 1, 1993) , 1992US-0837473
(February 18,
1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 06016804 A</u>	January 25, 1994	N/A
020 C08G 065/18		
US 5463084 A	October 31, 1995	N/A
010 C07D 305/04		
JP 3074086 B2	August 7, 2000	N/A
024 C08G 065/18		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 06016804A	N/A	1993JP-0049907
February 17, 1993		
US 5463084A	CIP of	1992US-0837473
February 18, 1992		
US 5463084A	N/A	1993US-0011892
February 1, 1993		
JP 3074086B2	N/A	1993JP-0049907
February 17, 1993		
JP 3074086B2	Previous Publ.	JP 6016804
N/A		

INT-CL (IPC): C07D305/04, C07D407/02 , C08G065/14 , C08G065/18 ,
C08G065/32 , C08G065/336 , C08G077/14 , C08G077/46

RELATED-ACC-NO: 2000-306562, 2000-389762

ABSTRACTED-PUB-NO: US 5463084A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

The oxetane cpd. of general formula (I) are synthesised from 1,3-diols by the process in (II). R1 is 1-6C alkyl; R2 is a gp. of formula (III); R3 is 1-4C alkyl and a gp. of formula (IV); R4 and R5 are 1-4C alkyl; Z is O or S; j is 0-100; m is 2-4; and n is 0-2,000.

USE/ADVANTAGE - Coating compsns. Short UV curing times.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PHOTOCURABLE OXETANE COMPOSITION MONOMER DIMER TRIMER TETRAMER

OXETANE SPECIFIED SUBSTITUTE CONNECT GROUP

DERWENT-CLASS: A25 A26 E14 G02 G03 G06

CPI-CODES: A01-E08;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B614	B711	B712	B713	B720	B721	B743	B744	B796	B798
B799	B831	B832	B833	C216	C316	F012	F013	F017	F019
F100	F111	F199	F211	F299	G010	G011	G012	G013	G014
G015	G016	G019	G020	G021	G029	G040	G100	G111	G112
G113	G221	G299	H102	H141	H341	H494	H541	H581	H582
H583	H584	H589	H594	H598	H599	H600	H601	H608	H609
H621	H622	H623	H641	H681	H682	H683	H684	H685	H689
H721	H722	H723	J011	J012	J131	J231	J271	J272	J290
J331	K442	L620	L630	L650	L660	L699	M113	M115	M116
M119	M121	M122	M124	M129	M132	M141	M142	M143	M144
M148	M149	M150	M210	M211	M212	M213	M214	M215	M216
M220	M221	M222	M223	M224	M225	M226	M231	M232	M233
M240	M250	M271	M272	M280	M281	M282	M283	M311	M312
M313	M314	M315	M316	M321	M322	M323	M331	M332	M333
M334	M340	M342	M343	M344	M353	M361	M373	M382	M383
M391	M392	M393	M411	M413	M510	M521	M522	M523	M530
M531	M532	M533	M540	M710	M903	M904	Q110	Q331	Q332

Q338

Ring Index

00044

Markush Compounds

199411-C5101-N

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0670S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-039486

PAT-NO: JP406016804A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06016804 A
TITLE: PHOTOCURABLE OXETNE COMPOSITIONS
PUBN-DATE: January 25, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CRIVELLO, JAMES V	N/A
SASAKI, HIROSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RENSSELAER POLYTECHNIC INST	N/A

APPL-NO: JP05049907

APPL-DATE: February 17, 1993

INT-CL (IPC): C08G065/18, C08G065/32 , C08G077/46

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide 3-substituted oxetane monomers which have a specified molecular structure and are polymerizable without deoxygenation by exposing to ultraviolet light for a short period of time.

CONSTITUTION: The oxetanes are those represented by Formula 1. In the Formula, R

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-16804

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 65/18	NQL	9167-4J		
65/32	NQJ	9167-4J		
77/46	NUL	8319-4J		

審査請求 未請求 請求項の数34(全 20 頁)

(21)出願番号 特願平5-49907

(22)出願日 平成5年(1993)2月17日

(31)優先権主張番号 07/837, 473

(32)優先日 1992年2月18日

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 08/011892

(32)優先日 1993年2月1日

(33)優先権主張国 米国(US)

特許法第30条第1項適用申請有り 1993年マーセル デ
ッカーインコーポレイテッド発行の「ジャーナル アン
ド アプライド ケミストリー A30巻 1993年 2-
3号」に発表

(71)出願人 593047909

レンセラー ポリテクニク インスティテ
ューRensselaer Polytech
nic Instituteアメリカ合衆国、12180 ニューヨーク、
トロイ、エイズストリート 110

(72)発明者 ジェームズ ビンセント クリベロ

アメリカ合衆国、12065 ニューヨーク、
クリフトン パーク、カールトン ロード
756

(72)発明者 佐々木 裕

愛知県名古屋市長徳区日向町4-27

(74)代理人 弁理士 三宅 正夫 (外1名)

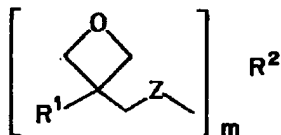
(54)【発明の名称】 光硬化性オキセタン組成物

(57)【要約】

【目的】 光開始カチオン重合用の新規な3-置換オキ
セタンモノマー、これらのオキセタンを含む光硬化性組
成物、これらのモノマーの硬化方法、およびそれによっ
て製造されるポリマーを提供することを目的とする。

【構成】 オキセタンモノマーは、式

【化1】



I

(式中、R¹は、水素原子、1～6個の炭素原子を有する
アルキル基、フッ素原子、1～6個の炭素原子を有する
フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基
またはチエニル基であり、R²は、線状または分枝状アル
キレン基、線状または分枝状ポリ(アルキレンオキシ)
基、キシリレン基、シロキサン結合およびエステル結合
から成る群から選択される多価基であり、Zは酸素原子

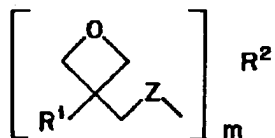
または硫黄原子であり、mは2, 3または4である)で
表わされる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式

【化1】

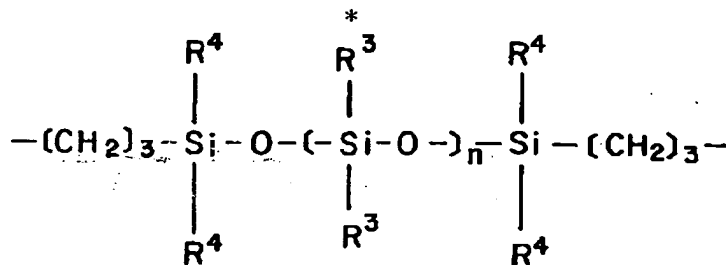


2

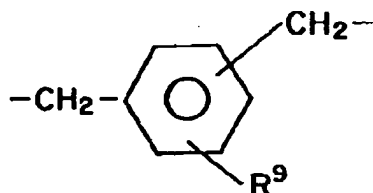
* (式中、R¹は、水素原子、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、フッ素原子、1～6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、

R²は、線状または分枝状アルキレン基、線状または分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、

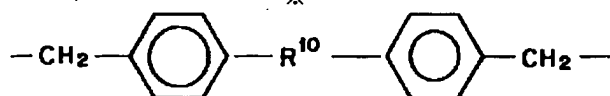
【化2】



【化3】



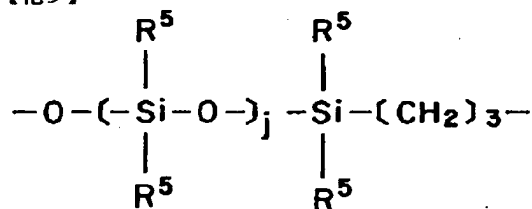
※および
【化4】



から成る群から選択される多価基であり、

R³は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基および

【化5】



から成る群から選択され、

R⁴は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、

R⁵は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、

R⁹は、水素原子、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、1～4個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アル★

★キルカルボキシ基、カルボキシ基またはカルバモイル基、

R¹⁰は、O、S、CH₂、NH、SO、SO₂、C(CF₃)₂またはC(CH₃)₂、

30 Zは、酸素原子または硫黄原子であり、

jは、0であるかまたは1～100の整数であり、

mは、2、3または4であり、

nは、0～2000の整数である)を有する化合物。

【請求項2】 Zが酸素原子である、請求項1に記載の化合物。

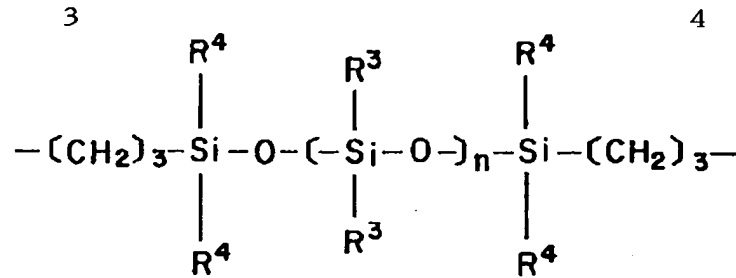
【請求項3】 R¹がアルキル基である、請求項2に記載の化合物。

【請求項4】 R²が2～20個の炭素原子を有するアルキレン基である、請求項3に記載の化合物。

40 【請求項5】 R¹がエチル基であり、mが2である、請求項4に記載の化合物。

【請求項6】 R²が

【化6】



である、請求項3に記載の化合物。

*【請求項9】 R³がメチル基であり、nが100～20

【請求項7】 R³がアルキル基であり、mが2である、10 0である、請求項7に記載の化合物。

請求項6に記載の化合物。

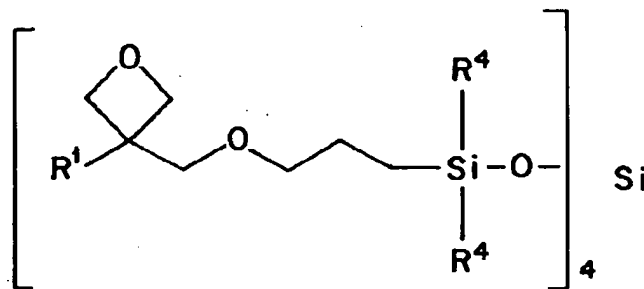
【請求項10】 式

【請求項8】 R³がメチル基であり、nが0～6である

【化7】

請求項7に記載の化合物。

*



を有する、請求項2に記載の化合物。

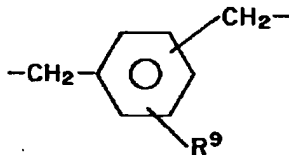
※である、請求項3に記載の化合物。

【請求項11】 R¹がエチル基であり、R⁴がメチル基である、請求項10に記載の化合物。

【請求項13】 R⁹が水素原子である、請求項12に記載の化合物。

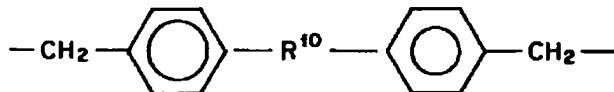
【請求項12】 mが2であり、R²が
【化8】

【請求項14】 mが2であり、R²が
【化9】



30

※



である、請求項3に記載の化合物。

★

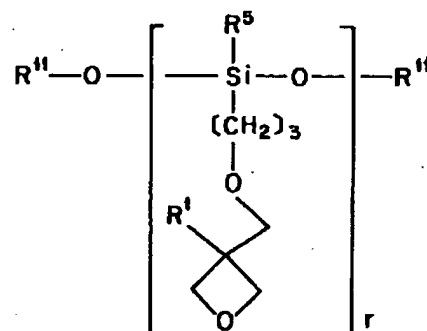
【請求項15】 R⁰がO、CH₂、C(CF₃)₂またはC(CH₃)₂である、請求項14に記載の化合物。

40

【請求項16】 式

【化10】

★



(式中、R¹は、水素原子、1～6個の炭素原子を有する
50 アルキル基、フッ素原子、1～6個の炭素原子を有する

5

フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、

R⁵は1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、

R¹¹は1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはトリアルキルシリル基であり、rは25～200の整数である。)を有する化合物。

【請求項17】 請求項1に記載の化合物とカチオン性光重合開始剤とを含んで成る紫外線硬化性組成物。

【請求項18】 前記の光重合開始剤がトリアリールスルホニウム塩またはジアリールヨードニウム塩である、請求項17に記載の組成物。

【請求項19】 請求項6に記載の化合物とカチオン性光重合開始剤とを含んで成る紫外線硬化性組成物。

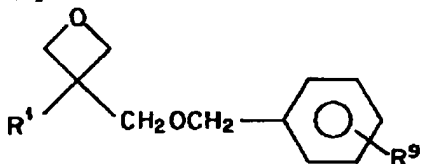
【請求項20】 前記の光重合開始剤がトリアリールスルホニウム塩またはジアリールヨードニウム塩である、請求項19に記載の組成物。

【請求項21】 請求項16に記載の化合物とカチオン性光重合開始剤とを含んで成る紫外線硬化性組成物。

【請求項22】 前記の光重合開始剤がトリアリールスルホニウム塩またはジアリールヨードニウム塩である、請求項21に記載の組成物。

【請求項23】 式

【化11】



(式中、R¹は水素原子、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、フッ素原子、1～6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、R⁹は水素原子、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、1～4個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシ基、カルボキシ基またはカルバモイル基である。)の化合物とカチオン性光重合開始剤とを含んで成る紫外線硬化性組成物。

【請求項24】 前記の光重合開始剤がトリアリールスルホニウム塩またはジアリールヨードニウム塩である、請求項23に記載の組成物。

【請求項25】 請求項1に記載の化合物とカチオン性光重合開始剤との混合物を紫外線に暴露すること特徴とする、架橋プロピルオキシポリマーの製造法。

【請求項26】 請求項6に記載の化合物とカチオン性光重合開始剤との混合物を紫外線に暴露すること特徴とする、架橋プロピルオキシポリマーの製造法。

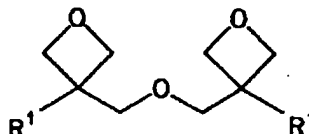
【請求項27】 請求項16に記載の化合物とカチオン

6

性光重合開始剤との混合物を紫外線に暴露すること特徴とする、架橋プロピルオキシポリマーの製造法。

【請求項28】 (a)式

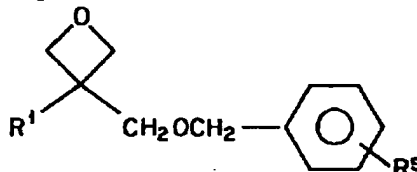
【化12】



(式中、R¹は水素原子、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、フッ素原子、1～6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。)の化合物とカチオン性光重合開始剤との混合物を紫外線に暴露すること特徴とする、架橋プロピルオキシポリマーの製造法。

【請求項29】 式

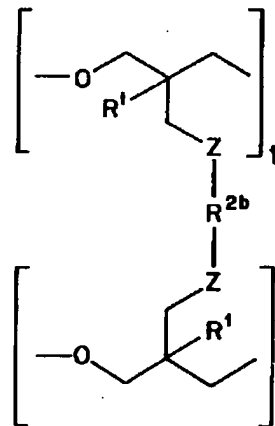
【化13】



の化合物とカチオン性光重合開始剤との混合物を紫外線に暴露すること特徴とする、架橋プロピルオキシポリマーの製造法。

【請求項30】 式

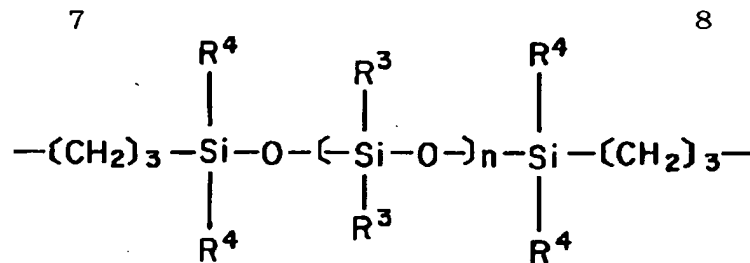
【化14】



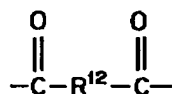
(式中、R¹は、水素原子、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、フッ素原子、1～6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、

R^{2b}は、線状または分枝状アルキレン基、線状または分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、

【化15】



【化16】

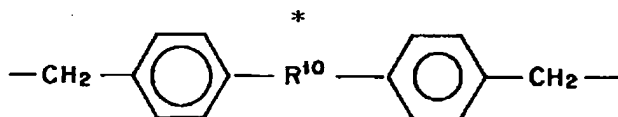
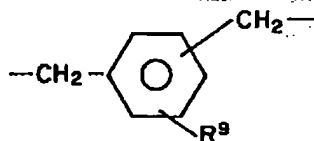


*および

【化18】

10

【化17】

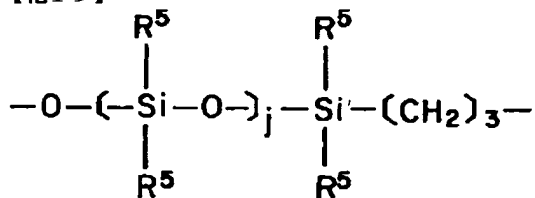


から成る群から選択される多価基であり、

R³は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、アリー

ル基および

【化19】



から成る群から選択される残基であり、

R⁴は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはア

リール基であり、

R⁵は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはア

リール基であり、

R⁹は、水素原子、1～4個の炭素原子を有するアルキル※

※基、1～4個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲ

ン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アル

キルカルボキシ基、カルボキシ基またはカルバモイ

ル基、

R¹⁰は、O、S、CH₂、NH、SO、SO₂、C(CF₃)₂またはC(CH₃)₂、R¹²は、1～6個の炭素原子を有するアルキレン基、ア

リール基または直接結合であり、

Zは、酸素原子または硫黄原子であり、

30 jは、1～100の整数であり、

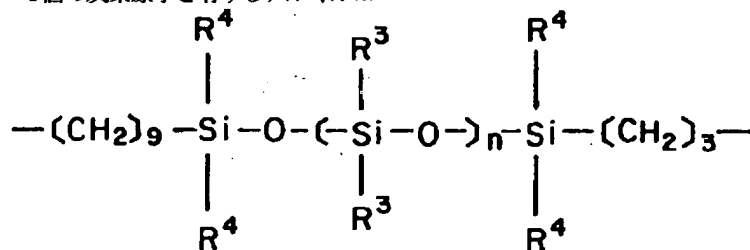
nは、0～2000の整数であり、

*およびuは、2～2000の数である)を有する架橋

アロピルオキシポリマー。

【請求項31】 Zが酸素原子であり、R²が

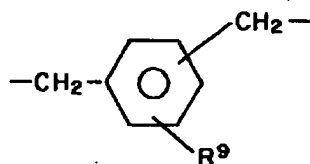
【化20】



である、請求項30に記載のポリマー。

【請求項32】 Zが酸素原子であり、R²が

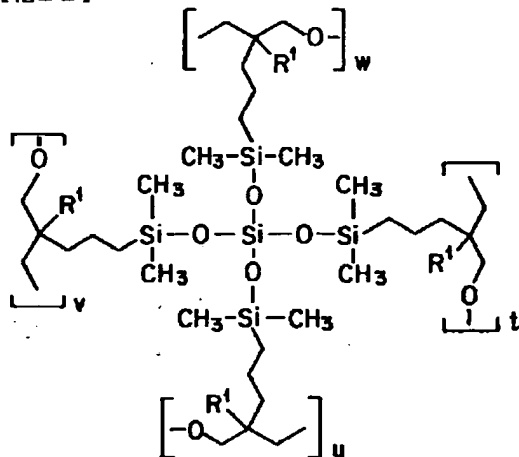
【化21】



である、請求項30に記載のポリマー。

【請求項33】 式

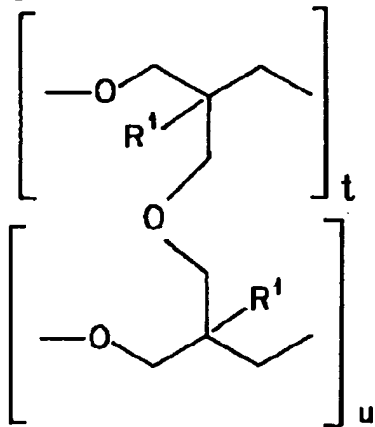
【化22】



(式中、R¹が、水素原子、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、フッ素原子、1～6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、t、u、vおよびwが、独立に2～2000の数である)を有する、架橋アロピルオキシポリマー。

【請求項34】 式

【化23】



(式中、R¹が、水素原子、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、フッ素原子、1～6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、tおよびuは2～2000の数である)を有する、架橋アロピルオキシポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光開始カチオン重合用の新規な3-置換オキセタンモノマー、これらのオキセタンを含む紫外線硬化性組成物、これらのモノマーの硬化法、およびその方法によって製造されるポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】紫外線(UV)開始重合または硬化は、その速い硬化速度、非汚染性の作業環境、極めて低いエネルギー要求量等の良好な特性のため、木質のコーティング、金属の装飾および印刷産業において極めて重要になってきている。この分野における初期の開発は、多官能性アクリレートおよび不飽和ポリエステル光開始フリーラジカル重合に集中していた。今日でも、これらの材料は、UV硬化産業において依然として隆盛を誇っており、現在の研究努力の大部分は光開始フリーラジカル重合に向けられ続けているが、イオン性光重合も多くの応用分野でかなり有望であることも十分に認められている。特に、光開始カチオン重合は、多種多様なモノマーの重合によって様々な化学的および物理的特性を実現させる可能性に富むため、魅力あるものである。更に、光開始カチオン重合は、酸素によって阻害されないため、不活性雰囲気下で実施しなければならないという制限はなく、空気中で速やかかつ完全な重合を行うことができるという利点を有する。

【0003】今日まで、光開始カチオン重合技術は、エポキシドおよびビニルエーテルという2種類のモノマーの光重合に集中していた。特に、エポキシドの光重合では、耐熱性が良く、接着性に優れ、耐薬品性が良好な塗膜が得られる。しかしながら、従来の光硬化性エポキシドには、光重合速度がかなり遅いという欠陥がある。この要因のために、従来の光硬化性エポキシドは、速やかなUV硬化が必要な紙およびプラスチックコーティングのようなある種の用途には適さない。

【0004】エクベルグ(Eckberg)らの文献[Radtech h '90 North American Proceedings、第1巻、358～370(1990)]は、参考として本明細書に引用されるものであるが、これには光重合用のエポキシド官能基を有する一連の線状および分枝状シリコンが開示されており、触媒および重合条件も記載されている。

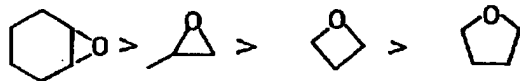
【0005】クリベロ(Crivello)とリー(Lee)[Radtech h '90 North American Conference Proceedings、第1巻、432～445(1990)]は、参考として本明細書に引用されるものであるが、これには特に速やかな重合を行う環ひずみの大きい環状脂肪族エポキシド環を有するケイ素含有多官能モノマーが記載されている。これらのカチオン性光重合は、最も迅速な市販のエポキシドモノマーと比較して少なくとも100倍の速度で起こる。しかしながら開環性エポキシドを鎖中に有する同様なケイ素含有モノマーは、UVによる硬化性はかなり低い。

【0006】これらの観察に基づき、クリベロ(Crivello)とリー(Lee)は、環状脂肪族エポキシド環を有するケイ素含有エポキシドの高い感受性の主な要因はこれらの化合物のエポキシド基の高い環歪みにあると結論した。エポキシドは環状エーテルのうちで最も高い環歪みを有することは周知である。したがって、あらゆる種類のエ

11

ボキシドは、5員環を有するモノマーより反応性が高いと思われるオキセタンよりもカチオン性UV光重合の反応性が高く、すなわちその反応性は

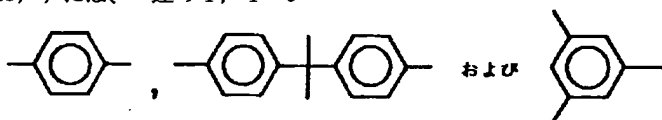
【化24】



順に高くなるものと推定された。更に、多官能オキセタンモノマーは対応する多官能エポキシドよりも反応性が低いことも予想される。またオキセタンは重合することは知られているが、その重合速度についてはオキセタンを開示する文献において議論されることはなかった。

【0007】米国特許第4,658,400号明細書(クリベロ)には、3,3-ビスクロロメチルオキセタンアルコキシオキセタンがカチオン性光重合することができることが開示されている。

【0008】米国特許第3,673,216号明細書(シュレーター(Schroeter))には、一連の4,4-ジ*



である化合物が開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、短時間のUV暴露により重合させることができるモノマーを提供することである。

【0011】本発明のもう一つの目的は、酸素を排除する必要なしに重合させることができるモノマーを提供することである。

【0012】本発明のもう一つの目的は、容易に入手できる出発物質から容易に調製することができるモノマーを提供することである。

【0013】本発明のもう一つの目的は、強力な、化学的な耐性を有し、接着性を有するポリマーを提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】意外にも、多数の二および三官能オキセタンモノマーは、カチオン性UV硬化に極めて高い反応性を示すことを見出した。その反応性は、歪んだエポキシド基を有するモノマーとほぼ同じであり、カチオン性UV硬化の知識の現状からは予測されるものではない。

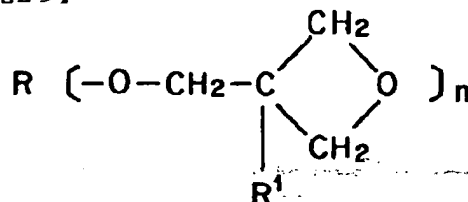
【0015】本発明のオキセタンモノマーは、エポキシ※

12

*アルキル-2-アルコキシオキセタンが開示されており、それらがフリーデルクラフツ触媒により重合することができることが記載されている。

【0009】ドイツ国特許第1,021,858号明細書(ボーデンブレンナー(Bodenbrenner)およびヴェグラー(Wegler))には、一般式

【化25】



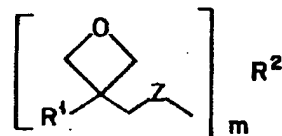
(式中、Rは2以上の原子価を有する芳香族残基であり、R'はエチル基である)を有するオキセタンが開示されており、具体的には、Rが

【化26】

※化を用いない簡明な合成法により高収率で調製することができるという利点も有する。対照的に、現在用いられている多官能環状脂肪族エポキシドモノマーは、一般に、対応するオレフィンのエポキシ化といった、通常は不便で経費が掛かり、危険なこともある方法によって調製されている。これらの理由により、環状脂肪族エポキシド樹脂は特注商品と考えられている。

30 【0016】本発明の一つの態様は、式

【化27】



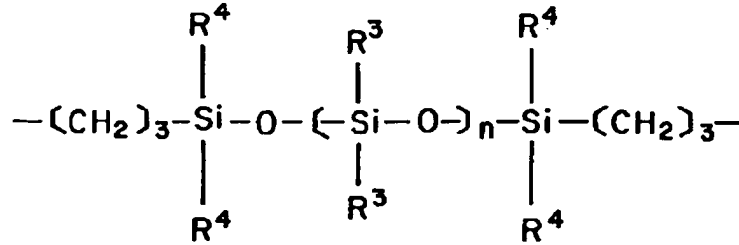
I

(式中、R¹は、水素原子、1~6個の炭素原子を有するアルキル基、フッ素原子、1~6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、R²は、線状または分枝状アルキレン基、線状または分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、

【化28】

13

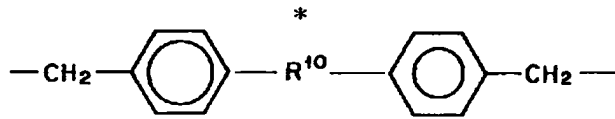
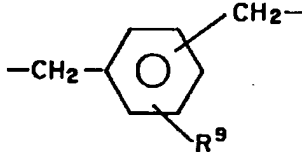
14



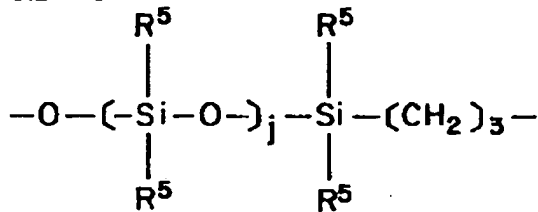
【化29】

*および

10 【化30】



から成る群から選択される多価基であり、R³は、1~4
個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基および
【化31】



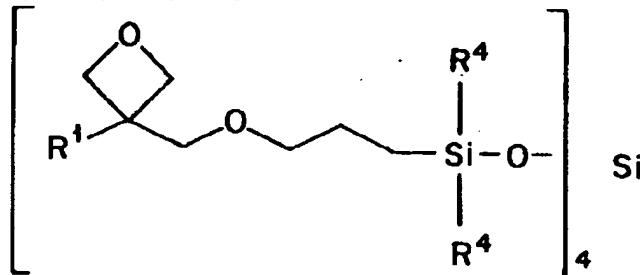
から成る群から選択され、R⁴は、1~4個の炭素原子を
有するアルキル基またはアリール基であり、R⁵は、1~
4個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基で
あり、R⁹は、水素原子、1~4個の炭素原子を有するアル
キル基、1~4個の炭素原子を有するアルコキシ基、
ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低
級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基またはカル
バモイル基、R¹⁰は、O、S、CH₂、NH、SO、SO※

※2、C(CF₃)₂またはC(CH₃)₂、Zは、酸素原子
20 または硫黄原子であり、jは、0であるかまたは1~1
00の整数であり、mは、2、3または4であり、n
は、0~2000の整数である)を有する一連の3-置
換オキセタンに関する。

【0017】R¹は低級アルキル基であるのが好ましく、
エチル基であるのが最も好ましい。R⁴およびR⁵は好まし
くはメチル基である。Zは好ましくは酸素原子である。
高表面硬度のポリマーにするには、nが0~6であるこ
とが好ましく、高引張強さのポリマーを得るには、nが
100~200であることが好ましく、R⁹は水素原子が
好ましく、R¹⁰はO、CH₂、C(CF₃)₂またはC(CH₃)₂
30 が好ましい。明細書及び特許請求の範囲を通じ
て、変数は導入時に定義され、その定義はその後も維持
される。

【0018】他の好ましい具体例は、式VI

【化32】

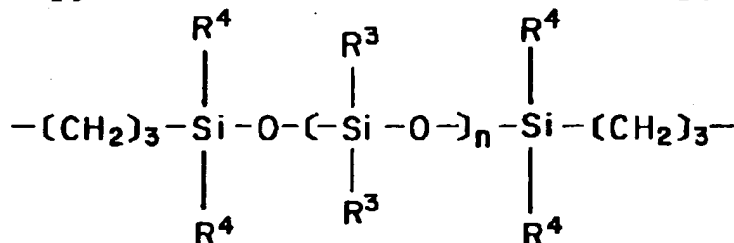


VI

の化合物である。式VIの化合物は、R²が

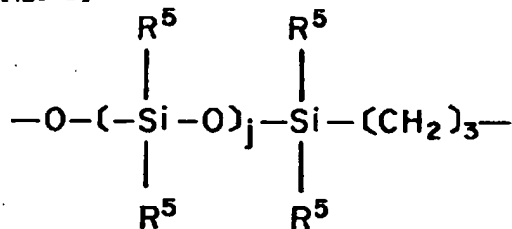
★ ★ 【化33】

15



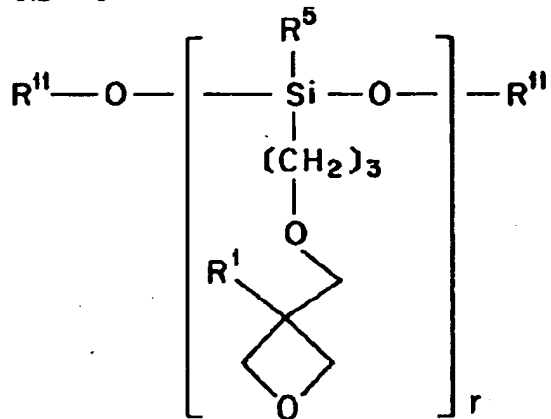
16

であり、R³が
【化34】



であり、nが1であり、jが零であり、mが4であり、Zが酸素原子である式Iの化合物と考えられる。一般に、多数のオキセタンが付加された分岐状シリコーンは、R³がシロキサンである場合に生成する（すなわち、mが3または4）一方、線状ビス（オキセタニル）シリコーンはR³が低級アルキル基の場合に生成する。

【0019】本発明のもう一つの態様は、式
【化35】

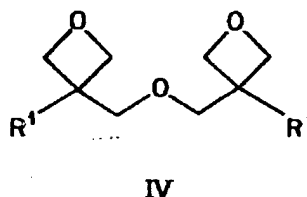


（式中、rは25～200の整数であり、R^{II}は1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはトリアルキルシリル基である。）のオキセタンに関する。

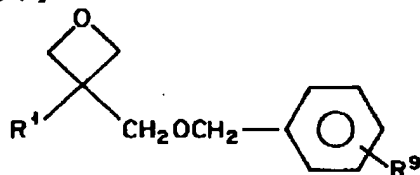
【0020】本発明のもう一つの態様は、前記のモノマーおよびカチオン性光重合開始剤を含んで成るUV硬化性組成物に関する。このUV硬化性組成物は、前述のモノマーに加えて、式IV及びVのオキセタンモノマー

【化36】

*
10



【化37】



20

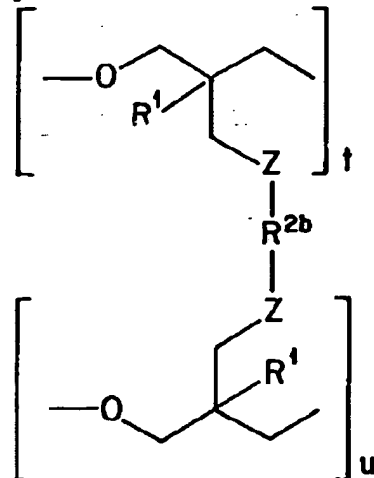
V

特に、R⁹が水素原子、ハロゲン原子またはアルコキシ基であるものを含むことができる。好ましい光重合開始剤は、トリアルキルスルホニウム塩およびジアリールヨードニウム塩である。

【0021】本発明のもう一つの態様は、本発明のオキセタンモノマーとカチオン性光重合開始剤との混合物を紫外線に暴露することとを特徴とする、架橋プロピルオキシポリマーの製造法に関する。

【0022】本発明のもう一つの態様は、本発明のモノマーの重合によって製造される架橋プロピルオキシポリマーに関する。式Iにおけるmが2である場合には、ポリマー生成物は、式

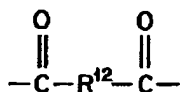
【化38】



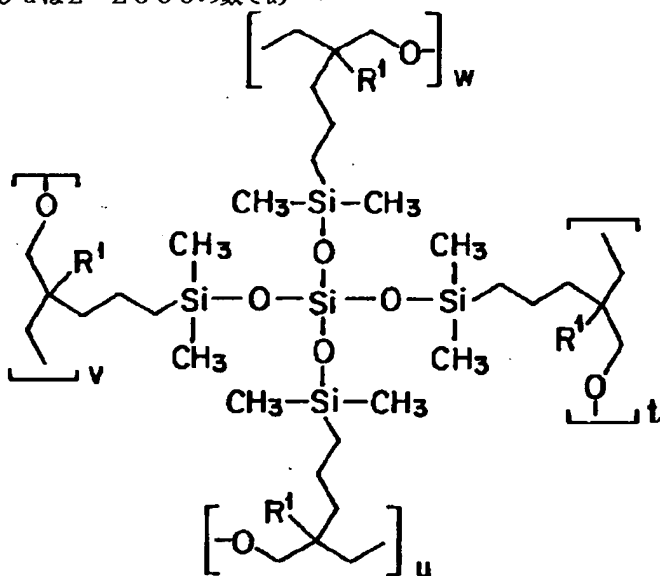
*

17

(式中、 R^{2b} は R^2 と同じであり、付加的に
【化39】



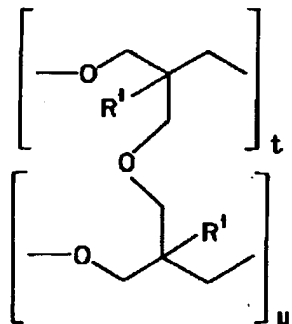
であってもよく、 t および u は2~2000の数であ *



(式中、 v および w もまた2~2000の数である。)
によって表わされる。

【0024】モノマーが式IVの構造を有する場合には、ポリマー生成物は、式

【化41】

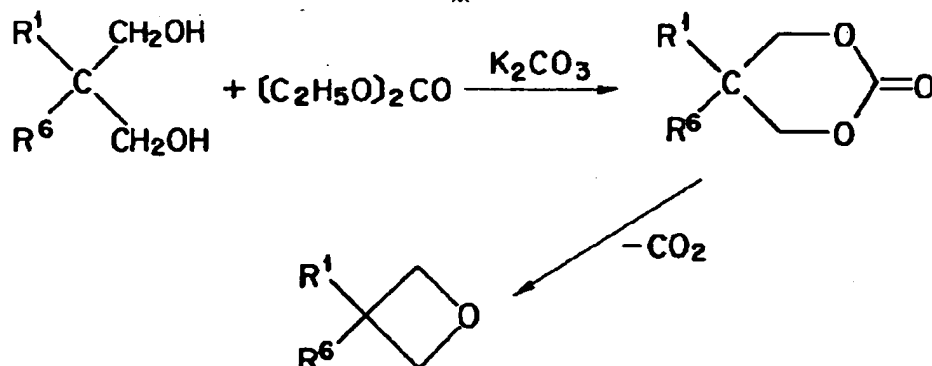


30

※によって表わされる。

【0025】本発明のオキセタンは、次式のように、パティソン(Pattison)[J. Am. Chem.Soc., 1957, 79]の方法により、1, 3-ジオールから合成することができる。

【化42】

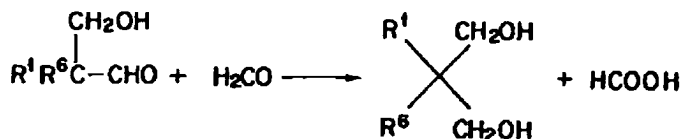
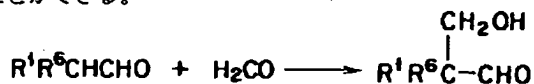


【0026】1, 3-ジオールは、次式のように、当該★50★技術分野に周知の方法によってホルムアルデヒドおよび

19

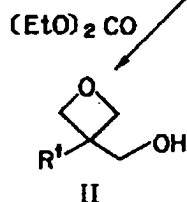
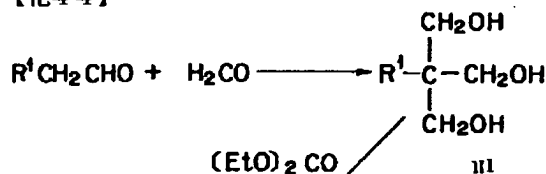
20

カルボニル化合物のアルドール縮合および交差カニッツァロ反応によって得ることができる。 * 【化43】



【0027】次式のように、 R^6 が CH_2OH である化合物は、本発明のモノマーの合成に特に有用である。

【化44】



20

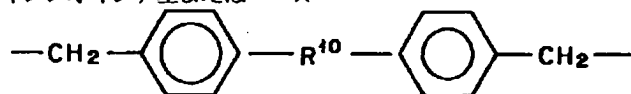
※【0028】Zが硫黄原子であることが望ましい場合には、遊離のヒドロキシルを当該技術分野で周知の方法によってメルカプタンに転換することができる。 R^1 がエチル基であるトリオールIII、すなわちトリメチロールプロパン、は市販されており、生成するオキセタンIIを後記の合成に用いた。エーテル基を含む2官能オキセタンモノマーは、下記の化学式のように合成することができる。

【化45】



【0029】前記の式において、 R^{2a} はアルキレン基、キシリレン基、ポリ(アルキレンオキシ)基または

★【化46】



であることができる。Xは臭素原子、塩素原子またはヨウ素原子である。

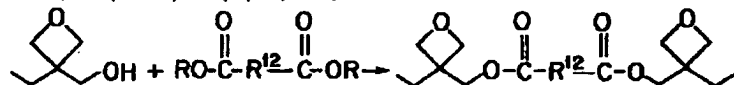
【0030】mが3または4である式Iの化合物は、mが2である前記の化合物と同様にして調製することができる。例えば、 R^{2a} が3または4個の置換可能基Xを含む分枝または直線アルキレン鎖であるときに、適当な式Iの化合物が合成される。

【0031】同様に、単官能のベンジルエーテルオキセタン(式V)を3-ヒドロキシメチルオキセタンか☆

☆ら調製することができる。これらの単官能オキセタンは反応性希釈剤として有用であり、多官能オキセタンまたはエポキシドの粘度を低下させたり反応性を改善するためにカチオン性光重合組成物中使用することもできる。

【0032】エステル基を含むモノマーは、エステル交換反応を用いて次式のように調製することができる。

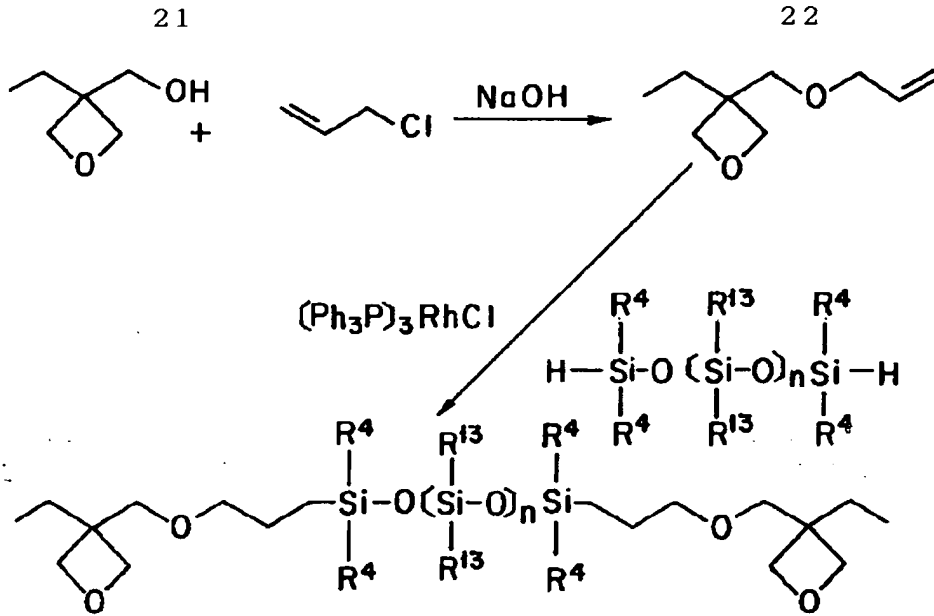
【化47】



この方法は、米国特許第3,278,554号明細書に記載されている。

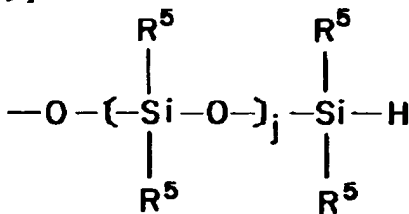
◆【0033】ケイ素含有オキセタンモノマーは、下式に概略化された反応経路によって合成される。

【化48】

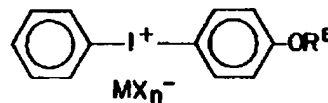


(式中、 R^{13} は1～4個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基または

【化49】



である。) R^{13} がさらにSiH結合を含む場合、さらに *



(式中、 R^7 および R^8 は1～18個の炭素原子を有する様々な長さのアルキル鎖であり、Mは金属原子、典型的にはアンチモン原子であり、Xはハロゲン原子である)。

【0036】前記の光重合開始剤は多官能オキセタンモノマーに対して0.1～20重量%の濃度で用いることができる。光重合開始剤の外に、光増感剤を加えて、電磁スペクトルの可視およびUV領域の感度の波長を調整することもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤は、クリベロ(Grivello)のAdv. in Polymer Sci., 62, 1 (1984)に記載されており、この文献は参考として本明細書に引用する。例としては、ヒレン、ベリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントンおよびベンゾフラビンがある。

【0037】本発明の速硬化性組成物は、様々な光源、※50

* オキセタン残基を添加することになるであろう。

20 【0034】Zが硫黄原子であることが望ましい場合には、オキセタンIIをトシル化し、硫化アリルと反応させることができる。

【0035】多官能オキセタンモノマーは、多種多様なカチオン性光重合開始剤を用いて光重合することができる。これらのカチオン性光重合開始剤のうちで重要なものは、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩およびフェロセニウム塩である。典型的な、極めて有用な光重合開始剤を下記に示す：

【化50】

※例えば水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステン-ハロゲン複写ランプおよび周囲の日光からの照射光に暴露して硬化することができる。これらのランプは、波長が約1848オングストローム～4000オングストローム、好ましくは2400オングストローム～約4000オングストロームの光を透過することができる管球を有しているものでよく、管球は、石英またはパイレックス製のものでもよい。UVランプを用いるときには、基材に対する照射線量は、少なくとも0.01ワット/平方インチであって、1～20秒以内で硬化を行う。硬化は例えば、紙または金属塗装ライン上で連続的に行うことができるようにするのが好ましい。

【0038】本発明の硬化性組成物は、100部のオキ

23

セタンモノマー当たり100部までの量で無機充填剤、染料、顔料、増量剤、粘度調節剤、処理剤、およびUV遮断剤のような不活性成分を含むことができる。硬化性組成物は、金属、ゴム、プラスチック、成形部品、フィルム、紙、木、ガラス布、コンクリートおよびセラミックのような基材に適用することができる。

【0039】本発明の硬化性組成物を用いることができる用途としては、例えば、保護、装飾および絶縁用塗料、注形用化合物、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、電線絶縁材料、織物被覆剤、積層材料、含浸テープおよび印刷プレートがある。

【0040】

【実施例】下記の例は、例示のためのものであり、制限のためのものではない。

【0041】モノマーの合成

例1 3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンマグネティックスターラー、温度計、冷却器、蒸留ヘッドおよび受器を備えた150ml丸底フラスコに、トリメチロールプロパン67.0g(0.5モル)、炭酸ジエチル59.0g(0.5モル)および水酸化カリウム0.05gを無水アルコール2mlに溶解した混合物を入れた。混合物を、容器温度が105℃より低い温度になるまで還流した後、ヘッド温度を76~78℃に保持して蒸留した。容器温度が145℃になるまで、蒸留を継続した。次いで、容器温度を140~150℃に保持したまま、圧を15mmHgまで徐々に下げた。180℃を上回る温度に加熱したところ、二酸化炭素は速やかに蒸発し、生成物のほとんどは100~160℃で蒸留した。高効率カラムで再蒸留を行ったところ、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン43.9gを得た(収率:76%、沸点:114~115℃、16mmHg)。C₆H₁₂O₂の分析、計算値: %C, 62.04; %H, 10.41、実測値: %C, 62.01; %H, 10.48。

¹H NMR(CDCl₃) δ(ppm)=0.85-0.95(t, 3H, CH₃-CH₂); 1.65-1.80(q, 2H, CH₂-CH₂); 2.5(s, 1H, -OH); 3.7(s, 2H, -CH₂O H); 4.4-4.5(dd, 4H, -O-CH₂-オキシセタン環)。

【0042】

例2 3-エチル-3-アリルオキシメチルオキシセタンマグネティックスターラーを備えた300ml丸底フラスコ中、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン23.2g(0.2モル)を臭化アリル48.4g(0.4モル)に溶解したものおよび水酸化カリウムの50重量%水性溶液50gに、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド1.0gを0℃で激しく攪拌しながら加えた。24時間後に、ジクロロメタン100mlおよび水100mlを反応混合物に加えた。有機相を水で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、ろ過し、溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。残渣を真空蒸留により精製したところ、3-エチル-3-アリルオキシメチルオキシセタン28.6gを得た(収率:92%、沸点:

24

55℃、1.5mmHg)。

¹H NMR(CDCl₃) δ(ppm)=0.8-0.9(t, 3H, CH₃-CH₂); 1.7-1.8(q, 2H, CH₂-CH₂); 3.5(s, 2H, -CH₂O); 4.0-4.1(d, 2H, OCH₂-CH=CH₂); 4.4-4.5(dd, 4H, -O-CH₂-オキシセタン環上); 5.1-5.3(m, 2H, CH=CH₂); 5.8-6.0(m, 1H, CH=CH₂)。

C₉H₁₆O₂の分子量、計算値:156、質量分析装置測定値(M+1):157。

【0043】

例3 2-(3-オキシセタン)ブチルトシレート

p-トルエンスルホニルクロリド(91.2g; 0.48モル)を乾燥ピリジン(150ml)に溶解したものを、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン(27.8g; 0.24モル)を乾燥ピリジン(100ml)に溶解したものに氷/塩浴で冷却しながら加えた。反応の最初の発熱段階が終了した後、混合物を室温で一晩振盪し、氷/水(500ml)に投入し、塩化メチレンで抽出した。抽出物を、氷冷し希釈したHCl、NaHCO₃溶液および水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥した。溶媒を留去したところ、エステルが淡赤褐色油状物として得られ、これはほとんどの目的に十分な純度のものであった。収率:55.7g(86%)。

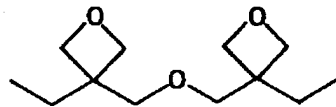
【0044】

例4 3-エチル-3-アリルチオメチルオキシセタン

例3の2-(3-オキシセタン)ブチルトシレートをTHFのような不活性溶媒に溶解したものを、アリルメルカプタン1等量と、反応が完結するまで室温で攪拌する。溶媒をストリップし、残渣をエーテルに吸収させる。エーテルを飽和の水性NaHCO₃で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、ストリップして、3-エチル-3-アリルチオメチルオキシセタンを得る。

【0045】モノマーの合成

【化51】



モノマー1(式IV; R¹=エチル)

例1の方法を用いて、ジトリメチロールプロパン25.0g(0.1モル)、炭酸ジエチル23.6g(0.2モル)および炭酸カリウム5.0gの混合物を、容器温度が120℃を下回る温度になるまで還流した。混合物を、ヘッド温度を76~78℃に保持したまま、蒸留した。容器温度が180℃になるまで蒸留を継続したところ、混合物はポリマーが形成したことにより粘潤になった。220℃を上回る温度に加熱したところ、粘潤なポリマーメルトは流動性液体に戻り、二酸化炭素が速やかに発生した。次いで、圧を徐々に15mmHgまで下げたところ、ほとんどの物質は120~170℃で蒸留された。高効率カラムで再蒸留したところ、モノマー1が8.9g得られた(収率:42%、沸点:165~17

25

26

0℃、16mmHg)。

* (dd, 8H, -O-CH₂-オキセタン環)。

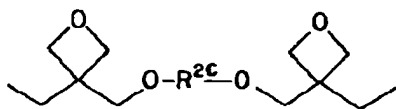
¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm)=0.85-0.95 (t, 6H, CH₃-CH₂); 1.7-1.8 (q, 4H, CH₃-CH₂); 3.6 (s, 4H, -CH₂-O-CH₂-); 4.4-4.5 *

【0046】

【表1】

表 1

2官能モノマー



モノマー番号

R^{2C}

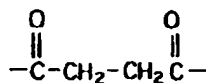
2

-(CH₂)₄-

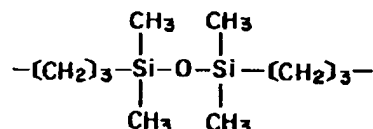
3

-(CH₂)₁₂-

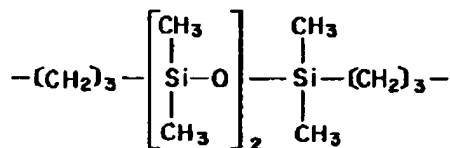
4



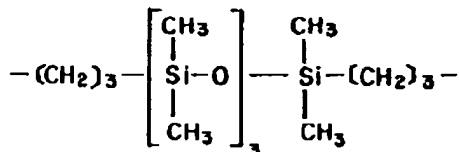
5



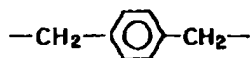
6



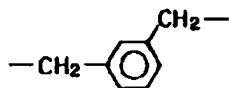
7



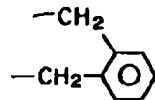
14



15



16



【0047】モノマー2

3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン34.8 g (0.3モル)を1,4-ジブロモブタンに溶解したものおよび水酸化カリウムの50重量%水性溶液50 gに、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド1.0 gを0℃で激しく攪拌しながら加えた。24時間後に、エ※50

※-テル100mlおよび水100mlを反応混合物に加えた。有機相を水で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、ろ過し、蒸発させた。残渣を、シリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン(容積比1:1)でフラッシュカラムクロマトグラフィによって精製したところ、モノマー2が19.8 g得られた(収率:69%)。

27

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ (ppm)=0.85-0.95(t, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 1.6-1.65(m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}-$); 1.65-1.80(q, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 3.4-3.5(t, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 3.6(s, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 4.4-4.5(dd, 8H, $-\text{OCH}_2\text{-オキシセタン環}$).

【0048】モノマー3

3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン (12.8 g; 0.11モル) および 1, 12-ジブプロモデカン (16.4 g; 0.05モル) を用いて、モノマー2の方法を繰返した。シリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン (容積比1:4) でフラッシュカラムクロマトグラフィによって精製したところ、無色油状生成物を8.2 g (48%) の収量で得た。

【0049】モノマー4

3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン 25.6 g (0.22モル)、ジメチルスクシネート 14.6 g (0.1モル) および チタンテトラエトキシド 0.8 g の混合物を、ヘッド温度を70℃を下回る温度に保持したまま蒸留した。ポット温度が150℃になるまで蒸留を継続した後、圧を徐々に15mmHgまで下げた。生成するカーボネートをシリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン (容積比9:1) でフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製したところ、モノマー4が27.1 g (収率: 86%) 得られた。

【0050】モノマー5

3-エチル-3-アリルオキシメチルオキシセタン 9.4 g (0.06モル)、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 3.4 g (0.025モル) および トリス (トリフェニルホスフィン) ロジウム (I) クロリド 0.01 g をトルエン (15ml) に溶解した混合物を、80℃で一晩攪拌した。トルエンをロータリーエバポレーターによって留去した。残渣を、シリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン (容積比1:4) でフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製したところ、モノマー5が7.5 g (収率: 67%) 得られた。

$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{Si}_2$ の分析、計算値: %C, 59.14; %H, 10.38; %Si, 12.57、測定値: %C, 58.58; %H, 10.37; %Si, 12.27.

【0051】モノマー6

3-エチル-アリルオキシメチルオキシセタン 9.4 g (0.06モル)、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルジシロキサン 5.2 g (0.025モル) および トリス (トリフェニルホスフィン) ロジウム (I) クロリド 0.01 g をトルエン (15ml) に溶解したものを、モノマー5についての処理を繰返した。シリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン (容積比1:4) でフラッ

28

ッシュカラムクロマトグラフィにより精製したところ、無色油状生成物 (モノマー6) を、8.3 g (64%) の収量で得た。

【0052】モノマー7

3-エチル-アリルオキシメチルオキシセタン 9.4 g (0.06モル)、1, 1, 2, 2, 3, 3, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン 7.0 g (0.025モル) および トリス (トリフェニルホスフィン) ロジウム (I) クロリド 0.01 g をトルエン (15ml) に溶解したものを用いて、モノマー5についての処理を繰返した。シリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン (容積比1:4) でフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製したところ、無色油状生成物 (モノマー7) を、8.2 g (55%) の収量で得た。

【0053】モノマー14

3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン (12.8 g; 0.11モル) および α , α' -ジブプロモ-p-キシレン (13.2 g; 0.05モル) を用いてモノマー3についての処理を繰返した。シリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン (2:3) でフラッシュクロマトグラフィにより精製したところ、無色油状生成物が得られた; 収率: 15.4 g (92%)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ (ppm)=0.85-0.95(t, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 1.65-1.80(q, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 3.6(s, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 4.0(s, 4H, $-\text{OCH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{O}-$); 4.4-4.5(dd, 8H, $-\text{OCH}_2\text{-オキシセタン環}$); 5.2(s, 2H, C=CH_2).

【0054】モノマー15

3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン (12.8 g; 0.11モル) および α , α' -ジブプロモ-m-キシレン (13.2 g; 0.05モル) を用いてモノマー3についての処理を繰返した。シリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン (2:3) でフラッシュクロマトグラフィにより精製したところ、無色油状生成物が得られた; 収率: 15.3 g (90%)。

【0055】モノマー16

3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン (12.8 g; 0.11モル) および α , α' -ジブプロモ-o-キシレン (13.2 g; 0.05モル) を用いてモノマー3についての処理を繰返した。シリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン (2:3) でフラッシュクロマトグラフィにより精製したところ、無色油状生成物が得られた; 収率: 15.3 g (90%)。

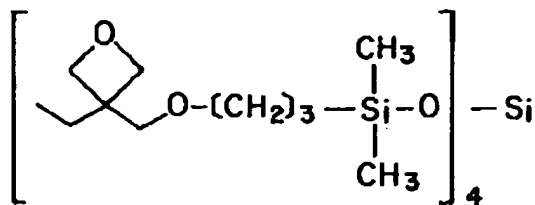
【0056】

【表2】

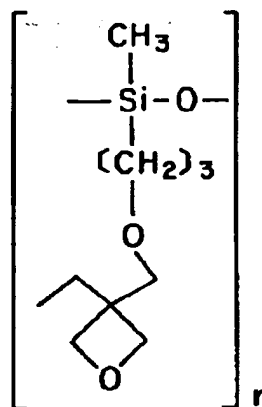
表 2
多官能モノマー
構造

モノマー番号

8



9



r = 25-200

【0057】モノマー8

3-エチル-3-アリルオキシメチルオキシセタン7.9 g (0.05モル)、テトラキスジメチルシリルオキシシラン3.3 g (0.01モル) およびトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)クロリド0.01 g をトルエン(15ml)に溶解したものをを用いて、モノマ

30 ー5についての処理を繰返した。シリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン(容積比1:3)でフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製したところ、無色油状生成物としてモノマー8を、7.6 g (収率80%)得た。

C₄₄H₅₂O₁₂Si₅分析、計算値: %C, 55.42; %H, 9.72; %Si, 14.73、測定値: %C, 54.56; %H, 9.70; %Si, 15.21。

CI質量分析装置による分子量、計算値: 952、測定値 (M+1)⁺、953。

【0058】モノマー9

3-エチル-3-アリルオキシメチルオキシセタン7.9 g (0.05モル)、ポリ(モノメチルシロキサン) *

(GE554300C、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー(General Electric Co.)) 2.4 g (0.04モル当量)、およびトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)クロリド0.01 gをトルエン(15ml)に溶解したものをを用いて、モノマー5についての処理を繰返した。ロータリーエバポレーターでトルエンを留去したところ、褐色油状生成物としてオリゴマー生成物(モノマー9)を、94%(8.1g)の収率で得た。

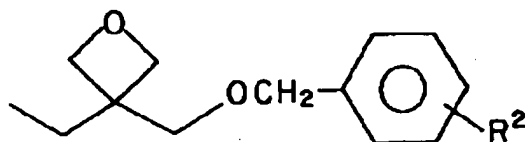
【0059】モノマー10~13

モノマー5~8の処理法と同様な処理法により、例4の3-エチル-3-アリルチオメチルオキシセタンはモノマー5~8の硫黄類似体に転換することができると思われる。

【0060】

【表3】

表 3
単官能モノマー



モノマー番号	R ²
17	H
18	4-F
19	4-OCH ₃

【0061】モノマー17

ベンジルブロミド 34.1 g (0.2 モル) および 3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン 11.6 g (0.1 モル) を用いてモノマー2についての処理を繰返した。シリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン (3:7) を用いてフラッシュクロマトグラフィにかけたところ、無色油状生成物が68%の収率で得られた。

¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm)=0.8-0.9(t, 3H, CH₃-CH₂); 1.7-1.8(q, 2H, CH₂-CH₂); 3.6(s, 2H, -CH₂O); 4.4-4.5(dd, 4H, -O-CH₂-オキセタン環上); 4.6(s, 2H, -O-CH₂-フェニル); 7.3-7.4(m, 5H, フェニル)。

沸点は150°C/0.6 mmHg

C₁₃H₁₈O₂の分子量、計算値: 206、質量分析装置測定値(M+1): 207。

【0062】モノマー18

37.8 g (0.2 モル) の4-フルオロベンジルブロミドを用いてモノマー17についての処理を繰返した。シリカゲル上で酢酸エチル/ヘキサン (3:7) を用いてフラッシュクロマトグラフィにかけたところ、無色油状生成物が得られた; 収率: 18.2 g (92%)。

¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm)=0.8-0.9(t, 3H, CH₃-CH₂); 1.7-1.8(q, 2H, CH₂-CH₂); 3.6(s, 2H, -CH₂O); 4.4-4.5(dd, 4H, -O-CH₂-オキセタン環上); 4.5(s, 2H, -O-CH₂-フェニル); 7.0-7.3(m, 4H, フェニル)。

C₁₃H₁₇FO₂の分析、計算値: %C, 69.62; %H, 7.64、測定値: %C, 68.99; %H, 7.62。

【0063】モノマー19

37.0 g (0.2 モル) のp-メトキシベンジルプロ*

*ミドを用いてモノマー17についての処理を繰返した。モノマー19は76%の収率で得られた。

¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm)=0.8-0.9(t, 3H, CH₃-CH₂); 1.7-1.8(q, 2H, CH₂-CH₂); 3.5(s, 2H, -CH₂O); 3.8(s, 3H, CH₃-O-); 4.4-4.5(dd, 4H, -O-CH₂-オキセタン環上); 4.5(s, 2H, -O-CH₂-フェニル); 6.9-7.3(m, 4H, フェニル)。

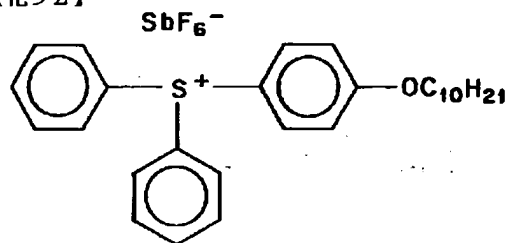
C₁₄H₂₀O₃の分析、計算値: %C, 71.16; %H, 8.53、測定値: %C, 70.94; %H, 8.45。

【0064】モノマー1~9の光重合

光重合開始剤として下記のオニウム塩を様々な濃度で含むモノマーを用いて、モノマーの光重合を行った。

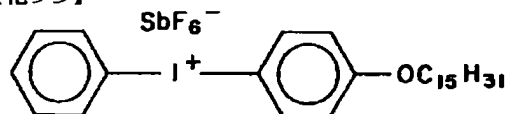
光重合開始剤1

【化52】



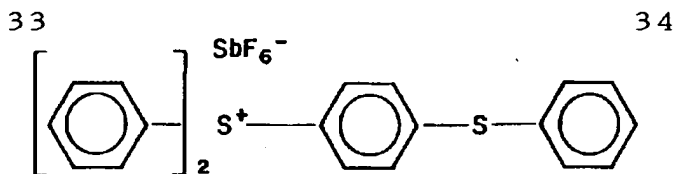
光重合開始剤2

【化53】



光重合開始剤3

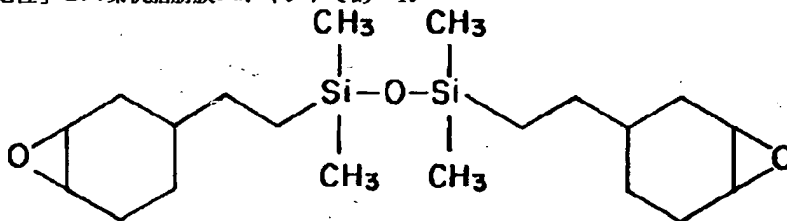
【化54】



【0065】更に、下記の構造を有する3種類のエポキシド樹脂を、同じ光重合開始剤を用い並立比較で評価した。シリコーンエポキシド1はカチオン性UV硬化では極めて反応性が高いことが報告されている；エポキシド2は市販の「高反応性」ビス環状脂肪族エポキシドであ*10

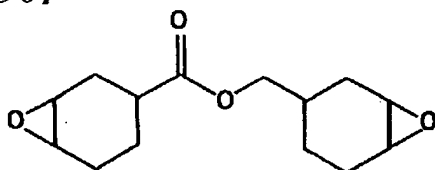
*と考えられている；エポキシド3は縮合環の付加歪を欠いた単純なエポキシドであり本発明のオキセタンの3員環類似物と考えることもできる。

【化55】



エポキシド1

【化56】



エポキシド2

【化57】



エポキシド3

【0066】各種のモノマーの重合速度を、「ゲル・ポインテ(GEL POINTE)」装置を用いて10μ1毛細管中でのゲル時間を記録することによって測定した。この装置はタングステン-ハロゲンランプを備えており、ランプが点灯してから毛細管のメニスカスの振動が止むまでの※

※時間をゲル時間として記録するのである。ゲル時間が短ければ短いほど、カチオン性UV硬化におけるモノマー20の反応性が高いことが示される。

【0067】更に、各種の多官能オキセタンモノマーの不粘着化エネルギー(T. F. E.)を測定して、互いに、および前記のエポキシド対照樹脂と比較した。コンベヤー型のUV照射装置(フュージョン・システムス(Fusion Systems)、F-300ラボラトリーUVキュア・プロセッサ(Laboratory UV Cure Processor))を、これらの検討に用いた。平方センチメートル当たりミリジュール(mJ/cm²)での最小エネルギーを記録した。したがって、モノマーを硬化するのに要するエネルギーが低下すればするほど、その反応性は高いことになる。

【0068】重合の検討の結果を表4に示す。光開始剤の濃度は反応性官能基あたり0.25モル%であった；ランプの強度は16.5cmで300w/cm²であった；フィルムの厚さは75μmであった。

【0069】

【表4】

表 4

UV硬化多官能オキセタンのゲル時間および不粘着化エネルギー

モノマー	光重合開始剤	ゲル時間 (秒)	T.P.E. (mJ/cm ²)
1	1	970	450
2	1	320	500
3	1	110	550
4	1	>500	>1000
5	1	200	550
6	1	230	650
7	1	250	700
8	1	30	500
9	1	*	*
エポキシド 1	1	60	<80
エポキシド 2	1	>500	4500
1	2	210	550
2	2	175	550
3	2	55	550
4	2	>500	>1000
5	2	65	550
6	2	90	650
7	2	120	700
8	2	10	500
9	2	*	*
エポキシド 1	2	5	<80
エポキシド 2	2	>500	>4000

* 光重合開始剤はモノマーに不溶性であった。

【0070】表4のゲル時間データを比較したところ、意外なことには、本発明の多官能オキセタンモノマーのあるものは、対照として用いた「高反応性」エポキシドモノマーよりも速やかにUV硬化を行うことを示している。例えば、光重合開始剤1を用いた場合、オキセタンモノマー8はエポキシド1よりも反応性が大きい。同時に、モノマー4を除き、実質的に総てのオキセタンモノマーは、エポキシド2よりも反応性が大きかった。光重合開始剤2でも、ゲル時間測定に同じパターン*50

*が示されている。不粘着化時間測定も同様な傾向を示している。光重合開始剤1および2では、それぞれ、シリコーン-エポキシド1についての不粘着化エネルギーは80mJ/cm²以下であるが、エポキシド2については、4500および4000mJ/cm²以上となった。また、意外なことには、多官能オキセタンモノマーは、これによれば、「高反応性」ビス環状脂肪族エポキシド2よりも反応性が高いことが示される。

【0071】多官能オキセタンモノマーと本発明者らが

37

38

知る最も反応性の高いエポキシドモノマーとの並立比較から明らかなように、本発明のUV硬化性オキセタン組成物は予想外に高い反応性を示すものである。

【0072】同様に重合性について一連の検討を行ないその結果を表5に示した。この場合、モノマー14、15及び16をエポキシド2、エポキシド3およびモノマ*

表5

モノマー番号	ゲル時間 (秒)	不粘着化エネルギー (mJ/cm ²)
14	5	350
15		400
16		400
2	60	600
エポキシド3	75*	2500
エポキシド2	**	1300

* エポキシド3は暴露時間の間液体のままであった。

**モノマーの粘度が高すぎてゲル時間を測定できなかった。

【0074】赤外領域でオキセタンの980cm⁻¹バンドの消失速度を追跡することにより単官能の3-ベンジルオキシメチルオキセタン17、18及び19の重合速度を測定した。ベンジル基の光重合速度に対する効果を測定するために、ベンジル基を含まないモノマー2を本検討に加えた。各種転換率に達するまでに必要な照射量を測定し、その結果を表6に示した。光開始剤として ※

表6

*-2と比較した。重合はフィルムの厚さが10μmであり光開始剤が光開始剤3である以外前記と同様に行なった。

【0073】

【表5】

※0.5モル%の光開始剤3を使用した。ランプの強度は13mW/cm²であった。多くの場合、ベンジル成分を含むオキセタンモノマーはモノマー2よりも反応性が高く、同じポリマー転換率(%)に達するまでに要求される照射量は少ないことが観測された。

【0075】

【表6】

モノマー番号	下記の転換率に必要な照射量 (mJ/cm ²)			
	50%	60%	70%	75%
2	400	600	1000	1500
14	200	250	500	1000
17	65	75	85	75
18	85	95	110	120
19	40	45	55	60